明細書

電子ディスプレイ装置用フィルター

技術分野

本発明は、電子ディスプレイ装置用フィルターに関する。

背景技術

電子ディスプレイ装置は、理想的には、赤、青、緑の3原色の組み合わせにより、カラー画像を表示する。これまで、より鮮明な色調を有する画像を提供するために、色補 正機能を有するフィルターを装備することが考案されている。

色補正機能を有するフィルターに用いられる色調用化合物として、スクアリリウム化合物を使用することが知られている (特開 2000-345059 号公報参照)。また、 $480\sim520$ nm前後の光を選択的に遮蔽する電子ディスプレイ装置フィルター用 の色素として特定のスクアリリウム化合物を使用することが知られている (特開 2002-97383 号公報参照)。

発明の開示

本発明は、以下の[1]~[11]を提供する。

[1] 一般式(I)

[式中、Xは、以下の式(A)

$$R^{5}$$
 R^{6}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{1}
 R^{5}
 R^{6}
 R^{4}
 R^{3}

(式中、R¹、R²、R³およびR¹は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、R¹および

PCT/JP2004/019474

 R^2 、または R^3 および R^4 がそれぞれが隣接する 2 つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく、 R^5 および R^6 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^5 および R^6 が隣接する窒素原子と一緒になって置換基を有していてもよい複素環を形成するか、 R^2 および R^5 、または R^4 および R^6 がそれぞれが隣接するN-C-Cと一緒になって、置換基を有していてもよい複素環を形成してもよい)で表される基、または以下の式(B)

(式中、R⁷およびR⁸は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)で表される基を表し、Yは、以下の式(C)

$$-N^{10} \qquad (R^9)_n \qquad (C)$$

(式中、 R^9 は、Nロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、 $-N=N-R^{9A}$ (式中、 R^{9A} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよい複素環基を表す)または置換基を有していてもよい複素環基を表し、nは $0\sim5$ の整数を表し、ここに、nが $2\sim5$ の場合、それぞれの R^9 は、同一または異なっていてもよく、さらに互いに隣り合う 2つの R^9 がそれぞれが隣接する 2つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく、 R^{10} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキ

ル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)で表される基、または以下の式(D)

(式中、R¹¹およびR¹²は、同一または異なって、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいアミノ基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、pおよびqは、同一または異なって、0~4の整数を表し、ここに、pまたはqが2~4の場合、それぞれのR¹¹およびR¹²は、同一または異なっていてもよい)で表される基を表す]で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

[2] 一般式(Ia)

$$R^{2}$$
 R^{1}
 Q^{-}
 R^{10}
 $(R^{9})_{n}$
 R^{4}
 R^{3}
 Q^{-}
 $(R^{3})_{n}$

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

[3] R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が同一または異なって、水素原子、アルキル基またはヒドロキシル基であり、 R^5 および R^6 が同一または異なって、アルキル基であり、 R^9 がア

ルキル基またはアルコキシル基であり、 R^{10} が水素原子またはアルキル基であり、nが0 ~2の整数である [2] 記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

[4] 一般式(Ib)

$$R^{7}$$
 OH O- R^{10} (R⁹)_n (Ib)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

[5] R^7 および R^8 が同一または異なって、アルキル基またはアリール基であり、 R^9 がアルコキシル基、置換基を有しているアミノ基または $-N=N-R^{9A}$ (式中、

 R^{9A} は前記と同義である)であり、 R^{10} が水素原子であり、nが0~2の整数である [4] 記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

[6]一般式(Ic)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、pおよびqは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

[7] R^7 および R^8 が同一または異なって、アルキル基であり、pおよびqが0である [6] 記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

[8] 一般式(Ib)

$$R^{7}$$
 OH O- R^{10} (R⁹)_n (Ib)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物。

[9] R^7 および R^8 が同一または異なって、アルキル基またはアリール基であり、 R^9 がアルコキシル基、置換基を有しているアミノ基または $-N=N-R^{9A}$ (式中、 R^{9A} は前記と同義である)であり、 R^{10} が水素原子であり、nが $0\sim2$ の整数である [8] 記載のスクアリリウム化合物。

[10] 一般式(Ic)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、pおよびqは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物。

[11] R^7 および R^8 が同一または異なって、アルキル基であり、pおよびqが0である [10] 記載のスクアリリウム化合物。

以下、一般式 (I) で表される化合物を化合物 (I) という。他の式番号を付した化合物についても同様に表現する。

一般式の各基の定義において、アルキル基およびアルコキシル基におけるアルキル部

分としては、例えば、直鎖もしくは分岐状の炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基または炭素数 $3 \sim 8$ の環状アルキル基があげられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、イソベンチル基、2-メチルブチル基、tertーベンチル基、2-メチルブチル基、2-メチルブチル基、2-メチルブチル基、2-メチルブチル基、2-

アラルキル基としては、例えば、炭素数 7~15のアラルキル基があげられ、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等があげられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等があげられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子があげられる。

複素環基における複素環としては、芳香族複素環および脂環式複素環があげられる。 芳香族複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5員または6員の単環性芳香族複素環、3~8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性芳香族複素環等があげられ、より具体的にはビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、チオフェン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ペンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環等があげられる。

脂環式複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5員または6員の単環性脂環式複素環、3~8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性脂環式複素環等があげられ、より具体的にはピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモ

ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジヒドロベンゾフラン環、テトラヒドロカルバゾール環等があげられる。

 R^1 および R^2 、または R^3 および R^4 がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される炭化水素環、ならびに互いに隣り合う2つの R^9 がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される炭化水素環としては、例えば、炭素数 $5\sim 10$ の不飽和の炭化水素環があげられ、具体的には、シクロベンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、ベンゼン環、ナフタレン環等があげられる。

R¹およびR²、またはR³およびR⁴がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される複素環ならびに互いに隣り合う2つのR⁵がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される複素環としては、例えば、前記であげた芳香族複素環があげられる。

 R^2 および R^5 、または R^4 および R^6 がそれぞれが隣接するN-C-Cと一緒になって形成される複素環ならびに R^5 および R^6 が隣接する窒素原子と一緒になって形成される複素環としては、例えば、少なくとも 1個の窒素原子を含む 5 員または 6 員の単環性複素環(該単環性複素環は、他の窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含むでいてもよい)、 $3\sim8$ 員の環が縮合した二環または三環性で少なくとも1 個の窒素原子を含む縮環性複素環(該縮環性複素環は、他の窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含む縮環性複素環(該縮環性複素環は、他の窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい)等があげられ、より具体的には、ビロリジン環、ビベリジン環、ビベラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモビベリジン環、ホモビベラジン環、テトラヒドロビリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、ビロール環、イミダゾール環、ビラゾール環、インドール環、インドリン環、イソインドール環等があげられる。ただし、 R^2 および R^6 、または R^4 および R^6 がそれぞれが隣接するN-C-Cと一緒になって形成される複素環は、少なくとも一つ以上の炭素一炭素間二重結合を環内に含む。

アルキル基、およびアルコキシル基の置換基としては、例えば、同一または異なって 1~3個の置換基、具体的には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基等があげられる。ハロゲン原子およびアルコキシル基は、それぞれ前記と同義である。アルコキシアルコキシル基の2つのアルコキ

シ部分は、それぞれ前記と同義である。

アラルキル基、アリール基、複素環基、R¹およびR²、またはR³およびR⁴がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される炭化水素環、互いに隣り合う2つのR°がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される炭化水素環、R¹およびR²、またはR³およびR⁴がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される複素環、R²およびR⁵がそれぞれが隣接するN-C-Cと一緒になって形成される複素環、R⁵およびR⁵がそれぞれが隣接する空素原子と一緒になって形成される複素環、R⁵およびR⁵がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって形成される複素環の置換基としては、例えば、同一または異なって1~5個の置換基、具体的には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアミノ基(アミノ基の置換基としては、例えば、後述するアミノ基の置換基の例示で記載するものがあげられる)等があげられる。ハロゲン原子、アルキル基は、アルコキシル基、、アルコキシル基、ニトロ基、置換基を有していてもよいアミノ基(アミノ基の置換基としては、例えば、後述するアミノ基の置換基の例示で記載するものがあげられる)等があげられる。ハロゲン原子、アルキル基およびアルコキシル基は、それぞれ前記と同義である。

アミノ基の置換基としては、例えば、同一または異なって1または2個の置換基、具体的には、アルキル基、アラルキル基、アリール基等があげられる。アルキル基、アラルキル基よびアリール基は、それぞれ前記と同義である。

化合物(I)は、公知の方法(WO01/44233、WO01/44375等)に 準じて製造することができる。

例えば、化合物(Ib)および化合物(Ic)については、以下のように製造することができる。

反応式 (1-a)

$$R^7$$
N R^8 OH R^{10} N R^{10} N R^8 (VI) R^8 R^8

(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、n、pおよびqは、それぞれ前記と同義である)

反応式 (1-a)

化合物 (V) は、公知の方法 (WO01/44233等) に準じて製造することができる。

化合物 (Ib) は、化合物 (V) と1~5倍モルの化合物 (VI) とを溶媒中、80~120℃の温度で、1~15時間反応させることにより得られる。

溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタ ノール、オクタノール等のアルコール系溶媒、または該アルコール系溶媒

(50容量%以上)とベンゼン、トルエンもしくはキシレンとの混合溶媒等が用いられる。

反応後、必要に応じて、目的化合物を有機合成化学で通常用いられる方法(カラムクロマトグラフィー法、再結晶法または溶媒での洗浄等)で精製してもよい。

反応式 (1-b)

化合物 (I c) は、化合物 (V) と $1\sim5$ 倍モルの化合物 (V I I) とを溶媒中、 $80\sim120$ ℃の温度で、 $1\sim15$ 時間処理することにより得られる。

溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタ ノール、オクタノール等のアルコール系溶媒、または該アルコール系溶媒(

50容量%以上)とベンゼン、トルエンもしくはキシレンとの混合溶媒等が用いられる。 反応後、必要に応じて、目的化合物を有機合成化学で通常用いられる方法(カラムクロマトグラフィー法、再結晶法または溶媒での洗浄等)で精製してもよい。 以下に、化合物(I)の好ましい具体例を記載する。化合物 $1\sim 17$ の構造式において、Meはメチル基を表し、Eはエチル基を表し、Prはn-プロピル基を表し、Buはn-プチル基を表す。

化合物17

次に、本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターについて説明する。

電子ディスプレイとしては、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等があげられ、中でも、プラズマディスプレイ等が好ましい。

本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターに使用される化合物(I)においては、クロロホルム溶液中で、 $450\sim570$ nmの吸収域に吸収極大を有することが好ましい。また、化合物(I)においては、モル吸光係数の対数値が4.5以上であるのが好ましく、4.8以上であるのがより好ましい。化合物(I)は、モル吸光係数が大きいため、本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターに化合物(I)を使用する際、化合物(I)を少量、使用するだけで、十分な性能を出すことができる。

本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターにおいては、450~570nmの吸収 域に吸収極大を有することが好ましい。

本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、化合物(I)を含む塗工液を、透明 基板に塗布して、有機溶媒を蒸発させて、製造するのが好ましい。また、必要に応じて、 さらに他の透明基板を張り合わせてもよい。 塗工液は、化合物(I)を含む有機溶媒の溶液をバインダーと共に該有機溶媒に溶解させて調製してもよい。

有機溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類等があげられ、これらは、化合物(I)に対して10~3000倍量(重量)使用されるのが好ましい。

バインダーとしては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリカーボナート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂等があげられ、これらは、化合物(I)に対して10~500倍量(重量)使用されるのが好ましい。

透明基板としては、透明で、吸収、散乱が少ない樹脂またはガラスであれば特には限定されないが、例えば、該樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボナート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂等があげられる。

化合物(I)を含む塗工液を透明基板に塗布する手法としては、バーコート法、スプレー法、ロールコート法、ディッピング法等の公知の塗布法が利用できる(米国特許2681294号等)。

化合物(I)は、有機溶媒に対する溶解性が高く、前記の塗工液を使用した電子ディスプレイ装置用フィルターの製造法に適している。

また、本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、化合物(I)を透明基板を構成する樹脂に直接溶解、または分散させた後、成形して、フィルム化し、必要に応じて、その片側または両側に他の透明基板を張り合わせて製造してもよい。

化合物 (I) を成形したフィルムにおいては、吸収極大波長近傍での透過率 5.0%の吸収幅 (吸収極大波長近傍における透過率 5.0%以下を示す最大吸収波長と最小吸収波長の差)が、8.0nm以下であることが好ましい。また、化合物 (I) を成形したフィルムにおいては、5.00~6.00 nmの領域にて、十分な透過率を有することが好ましく、例えば、4.50~5.70 nmの吸収域に吸収極大を有するものに関しては、6.00 nmでの透過率が 8.0%以上であることが好ましく、9.0%以上であることがより好ましい。

本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、視野の明るさを保ちつつ、色純度を低下させる波長の光を選択的に遮蔽し、色補正機能に優れ、色彩に優れた鮮明な画像を提供することができる。

本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、例えば、ブラウン管、蛍光表示管、電界発光パネル、発光ダイオード、プラズマディスプレイパネル、発熱電球、レーザーディスプレイ、液晶ディスプレイまたはエレクトロクロミックディスプレイ等に使用することができる。

特に本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、視感度が高い緑の蛍光体の発光強度を調節できる。

以下に、実施例、参考例、試験例により、本発明をさらに具体的に説明する。

発明を実施するための最良の形態

実施例1 (化合物1の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イ ソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオンは、

WO01/44233記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン2.00gとカルバゾール1.60gを、ブタノール20mlとトルエン20mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで12時間反応させた。その後、反応溶液を $20\sim30$ °Cまで冷却し、析出固体を濾取した。取得した固体1.19gにメタノール70mlを加え、75°Cで1時間攪拌した。その後 $20\sim30$ °Cまで冷却し、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 1(0.49g)を得た。

¹H-NMR δ (CDCl₃)ppm: 1.32(6H, d, J=6.8Hz), 1.64(9H, s), 3.64(1H, m), 7.38(2H, td, J=7.6Hz, 1.2Hz), 7.47(2H, td, J=7.6Hz, 1.2Hz), 7.89(1H, dd, J=7.6Hz, 0.8Hz), 8.92(1H, d, J=8.4Hz).

実施例2 (化合物2の製造)

3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン1.50gと2-メトキシー4-ニトロアニリン1.18gを、ブタノール20mlとトルエン20mlの混合溶媒に入れ、100~110 でで 時間反応させた。その後、反応溶液を20~30 でまで冷却し、析出した橙色固体を濾取す

ることにより化合物 2 (1.27g) を得た。

 $^{1}H-NMR \delta (CDCl_{3})ppm: 1.27(6H, d, J=6.8Hz), 1.59(9H, s), 3.51(1H, m), 4.05(3H, s), 7.79(1H, d, J=2.4Hz), 7.97(1H, dd, J=8.8Hz, 2.4Hz), 8.53(1H, brs).$

実施例3 (化合物3の製造)

3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン2.00gとp-アミノアゾベンゼン1.70gを、ブタノール20m1とトルエン20m1の混合溶媒に入れ、100~110 で5時間反応させた。その後、反応溶液を20~30 でまで冷却し、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 3(2.46g)を得た。

実施例4 (化合物4の製造)

3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン1.0gと4、-アミノー2,3、-ジメチルアゾベンゼン1.05gを、ブタノール10mlとトルエン10mlの混合溶媒に入れ、100~110°Cで2.5時間反応させた。その後、反応溶液を20~30°Cまで冷却し、析出した橙色固体を濾取することにより化合物4(1.26g)を得た。

実施例5 (化合物5の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-(5-ヒドロキシー1,3-ジフェニルピラゾールー4-イル)シクロプテンー1,2-ジオンは、WOO1/44233記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-(5-ヒドロキシー1,3-ジフェニルピラゾールー4-イル)シクロプテンー1,2-ジオン1.00gと2,4-ジメトキシアニリン0.65gを、ブタノール10mlとトルエン10mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ で3.5時間反応させた。その後、反応溶液を $20\sim30$ でまで冷却し、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 5 (1.45 g) を得た。

実施例6(化合物6の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イ

ソプロピルピラゾールー4ーイル)シクロブテンー1,2ージオンは、WO01/44233記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-(1-tert-ブチルー5-ヒドロキシー3-イソプロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン0.36gとN,N-ジエチルー1,4-フェニレンジアミン0.38gを、ブタノール4mlとトルエン4mlの混合溶媒に入れ、100~110°Cで5時間反応させた。その後、反応溶液を20~30°Cまで冷却し、析出した橙色固体を濾取することにより化合物6(0.26g)を得た。

 $^{1}H-NMR$ & (CDCl₃)ppm: 1.18(6H, t, J=7.2Hz), 1.30(6H, d, J=6.8Hz), 1.59(9H, s), 3.38(4H, q, J=7.2Hz), 3.69(1H, m), 6.67(2H, d, J=9.6Hz), 7.77(2H, d, J=9.6Hz), 11.64(1H, brs), 13.73(1H, brs).

実施例7 (化合物7の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-(5-ヒドロキシー1-フェニルー3-プロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオンは、WO01/44233記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-(5-ヒドロキシー1-フェニルー3-プロピルピラゾールー4-イル)シクロブテンー1,2-ジオン1.50gとN,N-ジエチルー1,4-フェニレンジアミン1.16gを、ブタノール20mlとトルエン20mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ でで4.5時間反応させた。その後、反応溶液を $20\sim30$ でまで冷却し、析出した赤色固体を濾取することにより化合物 7(2.05g)を得た。

¹H-NMR δ (CDCl₃)ppm: 0.96(3H, t, J=7.2Hz), 1.09(6H, t, J=6.8Hz), 1.67(2H, m), 2.83(2H, t, J=7.6Hz), 3.37(4H, q, J=6.8Hz), 6.71(2H, d, J=9.2Hz), 7.32(1H, t, J=7.6Hz), 7.49(2H, t, J=8.0Hz), 7.64(2H, d, J=12.8Hz), 7.76(2H, d, J=7.6Hz), 12.68(1H, brs).

[参考例1] (化合物8の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジェチルアミノ)フェニル]シクロプテン-1,2-ジオンは、WO01/44375記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジェチルアミノ)フェニル]シクロブテンー <math>1,2-ジオン1.18 gとアニリン0.68gを、ブタノール20mlとトルエン10mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで4.0時間反応させた。その後、反応溶液を $20\sim30$ °Cまで冷却し、析出した赤紫色固体を濾取することにより化合物 $8(1.45\,g)$ を得た。

¹H-NMR δ (CDCl₃)ppm: 1.15(6H, t, J=7.2Hz), 3.48(4H, q, J=7.2Hz), 6.84(2H, d, J=9.2Hz), 7.27(1H, t, J=7.2Hz), 7.46(2H, t, J=8.0Hz), 7.95(2H, dd, J=8.4Hz and 1.2Hz), 8.04(2H, d, J=9.2Hz).

[参考例2] (化合物9の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル]シクロプテン-1,2-ジオンは、WOO1/44375記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジェチルアミノ)フェニル]シクロブテンー1, 2-ジオン0.18 gとアニリン0.07gを、ブタノール2mlとトルエン1mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ \mathbb{C} $\mathbb{$

 $^{1}H-NMR$ & (CDCl₃)ppm: 0.99(6H, t, J=7.6Hz), 1.40(4H, m), 1.64(4H, m), 3.39(4H, t, J=7.6Hz), 6.71(2H, d, J=9.2Hz), 7.25(1H, t, J=7.2Hz), 7.46(2H, t, J=7.2Hz), 8.20(2H, d, J=7.6Hz), 8.26(2H, d, J=9.2Hz).

[参考例3] (化合物10の製造)

 $3-ヒドロキシ-4-[4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル]シクロブテン-1,2-ジオン0.30gと2,6-ジイソプロピルアニリン0.26gを、ブタノール5mlとトルエン2.5mlの混合溶媒に入れ、<math>100\sim110$ °Cで1.5時間反応させた。反応溶液を濃縮した後に、メタノール5mlを加え65°Cで30分間攪拌した。 $0\sim5$ °Cまで冷却後、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 1 0 (0.19g) を得た。

 $^{1}H-NMR$ & (CDCl₃)ppm: 0.94(6H, t, J=7.6Hz), 1.25(12H, d, J=6.8Hz), 1.34(4H, m), 1.57(4H, m), 3.23(2H, m), 3.32(4H, t, J=7.6Hz), 6.57(2H, d, J=9.6Hz), 7.25(2H, d, J=5.6Hz), 7.40(1H, t, J=7.6Hz), 8.03(2H, d, J=9.6Hz).

[参考例4] (化合物11の製造)

3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル]シクロブテンー1, 2-ジオン0.28gと2, 6-ジエチルアニリン0.18gを、ブタノール4mlとトルエン2mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで1.5時間反応させた。反応溶液を濃縮した後に、メタノール5mlを加え65°Cで30分間攪拌した。 $0\sim5$ °Cまで冷却後、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 1.1(0.17g)を得た。

 $^{1}\text{H-NMR}$ & (CDCl₃)ppm: 0.95(6H, t, J=7.6Hz), 1.24(6H, t, J=7.6Hz), 1.35(4H, m), 1.57(4H, m), 2.76 (4H, q, J=7.6Hz), 3.33(4H, t, J=7.6Hz), 6.59(2H, d, J=8.8Hz), 7.20(2H, d, J=8.0Hz), 7.32(1H, dd, J=8.0Hz, 7.2Hz), 8.05(2H, d, J=8.8Hz).

[参考例5] (化合物12の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジブチルアミノ)-3-メチルフェニル]シクロブテンー1,2-ジオンは、WO01/44375記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-[4-(N, N-ジブチルアミノ) -3-メチルフェニル]シクロブテン-1, 2-ジオン0.28gと2, 6-ジエチルアニリン0.25gを、ブタノール4mlとトルエン2mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで1時間反応させた。反応溶液を濃縮した後に、メタノール3mlを加え65°Cで30分間攪拌した。 $20\sim30$ °Cまで冷却後、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 12(0.22g)を得た。

¹H-NMR δ (CDCl₃)ppm: 0.95(6H, t, J=7.6Hz), 1.23(6H, t, J=7.6Hz), 1.34(4H, m), 1.56(4H, m), 2.65(1H, s), 2.76(4H, q, J=7.6Hz), 3.31(4H, t, J=7.6Hz), 6.39(1H, s), 6.41(1H, dd, J=8.8Hz, 2.8Hz), 7.18(2H, d, J=7.6Hz), 7.30(1H, dd, J=8.0Hz, 6.8Hz), 8.42(1H, d, J=8.8Hz).

[参考例6] (化合物13の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジェチルアミノ)-3-ヒドロキシフェニル]シクロプテンー1,2-ジオンは、WO01/44375記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシ-4-[4-(N,N-ジエチルアミノ)-3-ヒドロキシフェニル]シクロブテン-1,2-ジオン0.50gとN-メチルアニリン0.29gを、ブタノール2mlとトルエン2mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで5時間反応させた。 $0\sim5$ °Cまで冷却後、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 1 3(0.57g)を得た。

[参考例7] (化合物14の製造)

3-ヒドロキシー4-[4-(N, N-ジエチルアミノ) -3-ヒドロキシフェニル] シクロブテン-1, 2-ジオン0.50gと2-メトキシー4-ニトロアニリン0.42gを、ブタノール2mlとトルエン2mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで5時間反応させた。室温まで冷却後、析出した灰色固体を濾取することにより化合物 1.4(0.71g) を得た。

[参考例8] (化合物15の製造)

3-ヒドロキシー4-[4-(N, N-ジエチルアミノ) -3-ヒドロキシフェニル] シクロブテン-1, 2-ジオン0.50gと2-メトキシー4-ニトロアニリン0.36gを、ブタノール2mlとトルエン2mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで5時間反応させた。室温まで冷却後、メタノール2mlを添加し、析出した緑色固体を濾取することにより化合物 1.5(0.12g)を得た。

[参考例9] (化合物16の製造)

原料である3-ヒドロキシー4-[4-(N,N-ジブチルアミノ)-3-メチルフェニル]シクロブテンー<math>1,2-ジオンは、WOO1/44375記載の方法に準じて合成した。

3-ヒドロキシー4-[4-(N, N-ジブチルアミノ) -3-メチルフェニル]シクロブテンー1, 2-ジオン0.40gと2,4-ジメチルアニリン0.19gを、ブタノール5mlとトルエン2.5mlの混合溶媒に入れ、 $100\sim110$ °Cで4.5時間反応させた。反応溶液を濃縮した後に、メタノール3mlを加え75°Cで10分間攪拌した。 $0\sim5$ °Cまで冷却後、析出した赤褐色固体を濾取することにより化合物 1.6(0.39g)を得た。

[参考例10] (化合物17の製造)

3-ヒドロキシー4-[4-(N, N-ジブチルアミノ) -3-メチルフェニル]シクロブテンー1, 2-ジオン0.40gと2,4,6-トリメチルアニリン0.21gを、ブタノール5mlとトルエン2.5mlの混合溶媒に入れ、160~1100°Cで2.5時間反応させた。0~50°Cまで冷却後、析出した橙色固体を濾取することにより化合物 17(0.22g)を得た。

[試験例1]

U-4000型自記分光光度計 [(株)日立製作所製] を使用し、化合物 $1 \sim 1$ 2 のクロロホルム溶液中での吸収極大波長 $(\lambda \max)$ とモル吸光係数の対数値 $(\log \varepsilon)$ を測定 $(800\sim300\text{nm})$ した。その結果を表 1 に示す。

表 1 スクアリリウム化合物 の分光特性

化合物	分光特性		
	(クロロホルム溶液)		
	λmax	$\log \varepsilon$	
	(nm)		
1	501.0	4.9	
2	489.0	4.9	
3	487.0	4.8	
4	471.5	4.7	
5	462.5	4.7	
6	482.5	4.7	
7	490.5	4.6	
8	507.0	5.1	
9	509.5	5.1	
10	469.5	5.0	
11	470.5	5.0	
12	481.0	5.0	
13	500.0	5.0	
14	560.0	5.2	
15	562.0	5.0	
16	514.0	4.9	
17	482.0	5.0	

実施例8

表2 スクアリリウム化合物のフィルムにおける吸収極大波長、 透過率50%の吸収幅および600nmでの透過率

	吸収極大	透過率50%の	600nmでの
	波長	吸収幅	透過率
化合物 1	505.0nm	71.5nm	95%以上
化合物 2	496.0nm	76.0nm	95%以上
化合物10	474.0nm	67.5nm	95%以上
化合物11	475.0nm	71.5nm	95%以上
化合物12	486.0nm	70.0nm	95%以上

以上の結果より、例えば、本発明の電子ディスプレイ装置用フィルターは、緑色付近の色調を改善し、色純度を低下させる波長の光を選択的に遮蔽し、鮮明な画像を提供できることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明により、例えば、電子ディスプレイ装置用フィルターの色調を向上させる電子ディスプレイ装置用フィルター等を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式(I)

[式中、Xは、以下の式(A)

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、R¹およびR²、またはR³およびR⁴がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく、R⁵およびR⁴は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、R⁵およびR⁵が隣接する窒素原子と一緒になって置換基を有していてもよい複素環を形成するか、R²およびR⁵、またはR⁴およびR⁵がそれぞれが隣接するN-C-Cと一緒になって、置換基を有していてもよい複素環を形成してもよい)で表される基または、以下の式(B)

PCT/JP2004/019474

(式中、R⁷およびR⁸は、同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)で表される基を表し、Yは、以下の式(C)

$$-\mathbb{N}^{10} \qquad (\mathbb{C})$$

(式中、R°は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよい複素環基を表す)または置換基を有していてもよい複素環基を表し、nは0~5の整数を表し、ここに、nが2~5の場合、それぞれのR°は、同一または異なっていてもよく、さらに互いに隣り合う2つのR°がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい炭化水素環または置換基を有していてもよい複素環を形成してもよく、R¹ºは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)で表される基または、以下の式(D)

(式中、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なって、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、二トロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、置換基を有していてもよいアミノ基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^{11} は、同一または異なって、 R^{12} は、同一または異なっていてもよい。ここに、 R^{12} は、同一または異なっていてもよい)で表される基を表す]で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

2. 一般式 (Ia)

$$R^{5}$$
 R^{6}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{5}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{5}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{9}
 R^{9}
 R^{9}
 R^{9}

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

3. R¹、R²、R³およびR⁴が同一または異なって、水素原子、アルキル基またはヒドロ

キシル基であり、 R^5 および R^6 が同一または異なって、アルキル基であり、 R^9 がアルキル基またはアルコキシル基であり、 R^{10} が水素原子またはアルキル基であり、nが0~2の整数である請求の範囲 2 記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

4. 一般式 (Ib)

$$R^7$$
 OH O- R^{10} (R^9)_n (R^9)_n (R^9)_n

(式中、 R^1 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

 $5.~R^7$ および R^8 が同一または異なって、アルキル基またはアリール基であり、 R^9 がアルコキシル基、置換基を有しているアミノ基または $-N=N-R^{9A}$ (式中、 R^9A は前記と同義である)であり、 R^{10} が水素原子であり、nが $0\sim2$ の整数である請求

6. 一般式 (Ic)

の範囲4記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、pおよびqは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物を含有する電子ディスプレイ装置用フィルター。

7. R⁷および R⁸が同一または異なって、アルキル基であり、pおよび q が 0 である請求の範囲 6 記載の電子ディスプレイ装置用フィルター。

8. 一般式 (Ib)

$$R^7$$
 OH O- R^{10} (R⁹)_n (Ib)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} およびnは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物。

 $9. R^7$ および R^8 が同一または異なって、アルキル基またはアリール基であり、 R^9 がアルコキシル基、置換基を有しているアミノ基または $-N=N-R^{9A}$ (式中、 R^{9A} は前記と同義である)であり、 R^{10} が水素原子であり、nが $0\sim2$ の整数である請求の範囲 8 記載のスクアリリウム化合物。

10. 一般式(Ic)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、pおよびqは、それぞれ前記と同義である)で表されるスクアリリウム化合物。

11. R'およびR⁸が同一または異なって、アルキル基であり、pおよびqが0である 請求の範囲10記載のスクアリリウム化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/019474

A. CLASSIFICATION Int.Cl	ATION OF SUBJECT MATTER G02B5/20, G09F9/00, C09B57/00	, C07D231/20, C07D403/0	08
According to Inte	rnational Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC	
B. FIELDS SEA			
Minimum docume Int.Cl ⁷	entation searched (classification system followed by classification system	ssification symbols) , C07D231/20, C07D403/0	08
Jitsuyo Kokai Ji	earched other than minimum documentation to the extension Shinan Koho 1926-1996 Tortusuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitase consulted during the international search (name of decisional decisions)	roku Jitsuyo Shinan Koho suyo Shinan Toroku Koho	1994-2005 1996-2005
Electronic data of	ase consulted during the international search (name of de	ata base and, where practicable, scaron to	
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-322356 A (Kyowa Hakko 20 November, 2001 (20.11.01), Claim 4; Par. Nos. [0022], [0 & US 2001/0044001 A1 & EP	134]	8-11
Y A	JP 2002-370452 A (Kyowa Hakko 24 December, 2002 (24.12.02), Claim 4; Par. No. [0129] & US 2003/0157291 A1 & EP	·	8-11
YA	JP 2002-234259 A (Kyowa Hakko 20 August, 2002 (20.08.02), Claim 4; Par. No. [0133] & US 2001/0044001 A1 & EP		8-11
× Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
 Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international "T" later document published after the international filing date or prid date and not in conflict with the application but cited to understant the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be 		cation but cited to understand invention cannot be	
filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other "Y" document of particular r			claimed invention cannot be
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. "E" considered to involve an inventive step where combined with one or more other such document being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family		n documents, such combination ne art	
Date of the actual completion of the international search 11 March, 2005 (11.03.05) Date of mailing of the international search report 29 March, 2005 (29.03.05)			
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/019474

Cata	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP 2002-370451 A (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claim 4; Par. No. [0103] & US 2003/0157291 A & EP 1267338 A2	1-11			
A	WO 01/44375 Al (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 21 June, 2001 (21.06.01), Claim 1; tables 1, 6 & US 2003/0082329 Al & EP 1152037 Al	1-11			
•					
		•			
•					
·					
,					

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C1' G02B 5/20 G09F 9/00 C09B 57/00 C07D231/20 C07 D403/08 B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' G02B 5/20 G09F 9/00 C09B 57/00 C07D231/20 C07 D403/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報1926-1996年日本国公開実用新案公報1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) C. 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の 請求の範囲の番号 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 カテゴリー* 8 - 11JP 2001-322356 A (協和醗酵工業株式会社) 20 Y 01.11.20,請求項4、段落番号0022,0134& U 1 - 7A S 2001/0044001A1 & EP 1132902A JP 2002-370452 A (協和醗酵工業株式会社) 20 8 - 11Y 02.12.24,請求項4、段落番号0129& US 1 - 7200 3/0157291A1 & EP 1267338A2 JP 2002-234259 A (協和醗酵工業株式会社) 20 8 - 11Y 02.08.20,請求項4、段落番号133& US 2001 1 - 7/0044001A1 & EP 1132902A1 **̄ パテントファミリーに関する別紙を参照。** C欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 * 引用文献のカテゴリー 「丁」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) よって進歩性がないと考えられるもの 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 29. 3. 2005 11. 03. 2005 9810 2 V 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-370451 A (協和醗酵工業株式会社) 2002.12.24,請求項4、段落番号0103& US 2003/0157291A1 & EP 1267338A2	1-11
A	WO 01/44375 A1 (協和醗酵工業株式会社) 200 1.06.21,請求項1、表1、表6& US 2003/00 82329A1 & EP 1152037A1	1-11